

1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline

Von

F. G. Weber, K. Brosche, Ch. Seedorf und A. Rinow

Aus der Forschungsabteilung Bioaktive Verbindungen der Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

(Eingegangen am 5. Juli 1969)

2-Jod-3-chlor-1,3-diphenyl-1-propanone reagieren mit Phenylhydrazin zu 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen. Die Reaktion verläuft unter Eliminierung von JCl über die Chalkone und deren Reaktion mit überschüssigem Phenylhydrazin.

1,3,5-Triaryl- Δ^2 -Pyrazolines

2-Iodo-3-chloro-1,3-diphenyl-1-propanones react with phenylhydrazine to yield the Δ^2 -pyrazolines. The reaction proceeds with elimination of ICl to the chalcones and their reaction with an excess of phenylhydrazine.

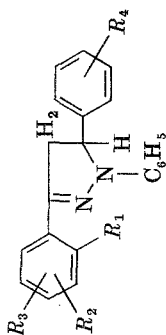
Aus der Literatur ist bekannt, daß 2,3-Dibrom-1,3-diphenyl-1-propanone (**2**) mit aromatischen Hydrazinen unter dem Einfluß von starken Basen zu den 1,3,5-Triarylpyrazolen (**3**) reagieren^{1, 2}. Im Gegensatz dazu erhielten wir bei der Umsetzung von 2-Jod-3-chlor-1,3-diphenyl-1-propanonen (**4**)³ mit der dreifachen molaren Menge Phenylhydrazin die 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline (**5**), die mit den aus den Chalkonen (**1**) und Phenylhydrazin dargestellten **5** identisch sind (Tab. 1).

Die Umsetzung der **4** mit Phenylhydrazin in Eisessig bei Raumtemp. verläuft unter starker Stickstoffentwicklung sowie Bildung der Phenylhydrazinhydrohalogenide und Jodbenzol und liefert bei anschließendem kurzen Erhitzen zum Sieden die **5**. Die Identität der aus den **1** und den **4**

¹ Th. L. Jacobs, in: R. C. Elderfield, „Heterocyclic Compounds“, V, S. 45, 57.

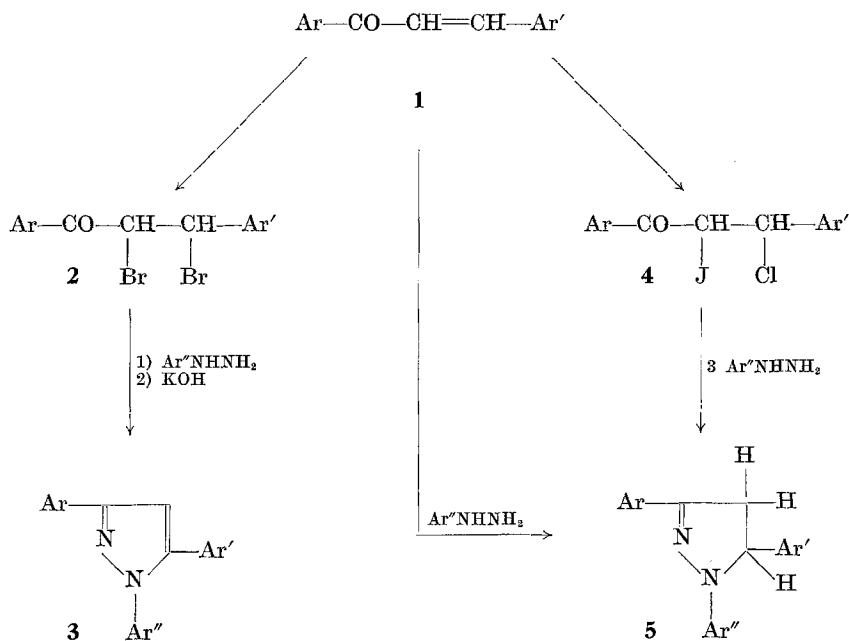
² H. G. Garg, J. Indian chem. Soc. **39**, 563 (1962).

³ F. G. Weber, Tetrahedron [London] **1969** (im Druck).

Tabelle 1. 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazoline

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Schmp., °C	Meth.	Ausb., % d. Th.	ber.	N gef.	Lit.
5a	H	H	H	H	134—136	A	72	8,53	8,35	14
5b	H	4-OCH ₃	H	H	141—142	A, B	56	8,96	8,98	
5c	H	4-CH ₃	H	H	155—156	A, B	75,5	8,42	8,38	15
5d	H	4-Cl	H	H	149—151	A, B	68,5			
5e	H	4-NO ₂	H	H	179—182	A	62			
5f	H	H	H	4-Cl	130—131	A	64,5			14
5g	H	H	H	4-NO ₂	113,5—114,5	A	78,5			16
5h	OH	H	H	H	166—167	A	65,6			17
5i	OH	4-CH ₃	H	4-OCH ₃	158—159	B	56	7,82	7,86	
5k	OH	4-CH ₃	5-CH ₃	4-OCH ₃	232—235	B	44	7,52	7,75	
5l	OH	4-CH ₃	5-Cl	H	164	B	61	7,74	7,79	
5m	OH	4-CH ₃	5-Cl	4-CH ₃	157,5	B	58,5	7,45	7,70	
5n	OH	4-CH ₃	5-Cl	4-OCH ₃	157	B	52	7,16	7,56	
5o	OH	4-CH ₃	5-Cl	2-Cl	200—201,5	B	68	7,07	7,15	
5p	OH	3-CH ₃	5-Cl	H	168—169,5	B	56	7,74	7,79	
5q	OH	3-CH ₃	5-Cl	4-CH ₃	134—135	B	29	7,45	7,97	
5r	OH	3-CH ₃	5-Cl	4-OCH ₃	104—105	B	41	7,16	7,03	
5s	OH	3-CH ₃	5-Cl	2-Cl	202	B	58	7,07	7,36	
5t	OH	3-CH ₃	5-Cl	2-Br- 4,5-OCH ₂ O	199—200,5	B	66	5,78	5,81	

¹⁷ F. Venturilla, A. Bellino und S. Cusmano, Ann. Chimica **51**, 34 (1961); F. Kállay, G. Jannsó und I. Koczor, Tetrahedron [London] **23**, 4317 (1967).



erhaltenen **5** spricht dafür, daß die **4** unter dem Einfluß von Phenylhydrazin zunächst JCl eliminieren, das vom Phenylhydrazin reduziert wird, und die zurückgebildeten Chalkone mit Phenylhydrazin dann weiter zu den **5** reagieren.

Die Tendenz, JCl zu eliminieren, ist folglich bei den **4** so groß, daß eine nucleophile Substitution des 3-Chlor durch Phenylhydrazin nicht erfolgt und selbst die Hydrazonbildung erst nach der JCl-Eliminierung einsetzt. Die in der Regel sich sehr leicht cyclisierenden Chalkonphenylhydrazone liefern unter den gewählten Reaktionsbedingungen sofort die **5**.

Für diesen Reaktionsverlauf spricht, daß 2-Jod-3-chlor-1-phenyl-3-[4-nitrophenyl]-1-propanon mit Phenylhydrazin in Methanol in 96% Ausbeute 4-Nitrochalkon liefert, welches sowohl im Reaktionsgemisch mit überschüssigem Phenylhydrazin nach Zusatz von etwas Eisessig und längerem Kochen als auch nach Isolierung in CHCl_3 -Eisessig mit Phenylhydrazin bei Raumtemperatur 4-Nitrochalkon-phenylhydrazon ergab. Die gleiche Reaktion führte in Eisessig ebenfalls zum 4-Nitrochalkon, das beim Erwärmen unter Ausbildung einer tief roten Färbung in Lösung ging. Nach längerem Kochen verblaßte die Hydrazonfarbe und aus der orangefarbenen Lösung konnte das Pyrazolin **5g** isoliert werden.

Über die spektroskopische Untersuchung der **5** werden wir zu gegebener Zeit berichten.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch (*Boëtius*) bestimmt und sind korrigiert.

1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazoline (5; Tab. 1)

Methode A: Eine Suspension von 0,005 Mol der entsprechenden **4**^{3, 4} in Eisessig wurde bei Raumtemp. mit 0,016 Mol Phenylhydrazin versetzt und nach Abklingen der stürmischen N₂-Entwicklung einige Min. zum Sieden erhitzt. Die nach Zusatz von etwas Wasser isolierten **5** wurden aus Äthanol umkristallisiert.

Methode B: Die entsprechenden **1**⁵⁻¹³ wurden mit Phenylhydrazin in Eisessig unter Rückfluß erhitzt und die beim Erkalten auskristallisierenden **5** aus Äthanol gereinigt.

*4-Nitrochalkon*¹⁶

Eine Suspension von 0,005 Mol 2-Jod-3-chlor-1-phenyl-3-[4-nitrophenyl]-1-propanon in 25 ml Methanol wurde bei Raumtemperatur mit 0,01 Mol Phenylhydrazin versetzt und der sich bildende gelbliche Niederschlag nach Abklingen der N₂-Entwicklung abgetrennt. Schmp. 163,5—164°; Ausb. 96%.

*4-Nitrochalkonphenylhydrazon*¹⁶

Das zuvor erhaltene Rohprodukt wurde in CHCl₃-Eisessig gelöst und nach Zusatz von Phenylhydrazin bei Raumtemp. über Nacht belassen; Ausb. 87%.

0,005 Mol 2-Jod-3-chlor-1-phenyl-3-[4-nitrophenyl]-1-propanon in 50 ml Methanol wurden mit 0,016 Mol Phenylhydrazin versetzt. Nach Abklingen der N₂-Entwicklung wurde die Lösung nach Zusatz von wenig Eisessig 30 Min unter Rückfluß gekocht. Ausb. 66,4%, aus Äthanol rote Nadeln, Schmp. 130—133°.

⁴ L. Reichel und F. G. Weber, Z. Chem. **6**, 223 (1966); **7**, 347 (1967).

⁵ F. G. Weber, A. Rinow und Ch. Seedorf, Z. Chem. **9** (1969) (im Druck).

⁶ W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. Chem. **463**, 234 (1928).

⁷ F. Stockhausen und L. Gattermann, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 3536 (1892).

⁸ St. v. Kostanecki und G. Rossbach, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2245 (1896).

⁹ W. Dilthey, J. prakt. Chem. [2], **101**, 177 (1921).

¹⁰ C. Weygand, Ann. Chem. **459**, 99 (1927).

¹¹ E. Weitz und A. Scheffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2339 (1921).

¹² H. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1148 (1904).

¹³ W. Feuerstein und St. v. Kostanecki, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 715 (1898).

¹⁴ L. C. Raiford und H. L. Davis, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 156 (1928).

¹⁵ O. Neunhoeffer und H. Ulrich, Chem. Ber. **88**, 1123 (1955).

¹⁶ K. v. Auwers und H. Voss, Ber. dtsh. Chem. Ges. **42**, 44 (1909).